

PAT-NO: JP402024969A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 02024969 A

TITLE: PHOSPHORIC ACID TYPE FUEL CELL

PUBN-DATE: January 26, 1990

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

USAMI, AKIRA

TAKAHASHI, KENZO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

MITSUBISHI ELECTRIC CORP

N/A

APPL-NO: JP63174022

APPL-DATE: July 12, 1988

INT-CL (IPC): H01M004/86

ABSTRACT:

PURPOSE: To increase the phosphoric acid holding property in an electrolyte holding matrix and improve the cell characteristic and life by providing film layers made of fibrillar fluororesin or fibrillar fluororesin and a phosphoric acid-resistant material on electrodes for a fuel cell.

CONSTITUTION: Electrodes 1a and 1b for a fuel cell having electrode substrates 1a and 1b serving as a substrate to form a film layer and catalyst layers 2a and 2b is manufactured, fibrillar PTFE or fibrillar PTFE and a phosphoric acid-resistant material serving as coating materials 7a and 7b is prepared. A phenomenon that fibrillation of PTFE occurs when only a PTFE suspension is added into alcohol is utilized. The fibrillar PTFE is obtained only by stirring the PTFE suspension in alcohol or phenol. The coating material of the electrode for the fuel cell is coated on the surface of the electrode by spraying or coating with a brush. The cell characteristic and life can be improved.

COPYRIGHT: (C)1990,JPO&Japio

DERWENT-ACC-NO: 1990-071501

DERWENT-WEEK: 199010

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Phosphorous acid fuel battery improving characteristic -
obtd. by coating fuel electrode with e.g. fluoride resin
and phosphorous acid proof substance NoAbstract Dwg 4/4

PATENT-ASSIGNEE: MITSUBISHI DENKI KK[MITQ]

PRIORITY-DATA: 1988JP-0174022 (July 12, 1988)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 02024969 A	January 26, 1990	N/A	006	N/A

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 02024969A	N/A	1988JP-0174022	July 12, 1988

INT-CL (IPC): H01M004/86

ABSTRACTED-PUB-NO:

EQUIVALENT-ABSTRACTS:

TITLE-TERMS: PHOSPHOROUS ACID FUEL BATTERY IMPROVE CHARACTERISTIC
OBTAIN

COATING FUEL ELECTRODE FLUORIDE RESIN PHOSPHOROUS ACID PROOF
SUBSTANCE NOABSTRACT

DERWENT-CLASS: A14 A85 L03 X16

CPI-CODES: A04-E10; A12-E06A; L03-E04B;

EPI-CODES: X16-E06;

⑤ Int. Cl.⁵

H 01 M 4/86

識別記号

H

庁内整理番号

7623-5H

④ 公開

平成2年(1990)1月26日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 リン酸型燃料電池

⑰ 特 願 昭63-174022

⑱ 出 願 昭63(1988)7月12日

⑲ 発 明 者 宇 佐 美 亮 兵庫県尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社
材料研究所内⑲ 発 明 者 高 橋 健 造 兵庫県尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社
材料研究所内

⑳ 出 願 人 三菱電機株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目2番3号

㉑ 代 理 人 弁理士 大岩 増雄 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

リン酸型燃料電池

2. 特許請求の範囲

電極基材と触媒層を有する一対の燃料電池用電極及びこの一対の燃料電池用電極間に介在される電解質保持マトリックスを備えるものにおいて、上記燃料電池用電極にフィブリル化したフッ素樹脂またはフィブリル化したフッ素樹脂と耐リン酸性物質からなる被覆層を設けたことを特徴とするリン酸型燃料電池。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

この発明はリン酸を電解質とするリン酸型燃料電池に関し、特にその燃料電池用電極に関するものである。

〔従来の技術〕

リン酸を電解質とするリン酸型燃料電池は、通常、第4図の断面構成図に示すように導電性のカーボンペーパー等を用いた電極基材(1a)、(1b)

の上に、白金を担持させたカーボンを撥水性のポリテトラフルオロエチレン(PTFEと略記する)を結合剤として塗工した触媒層(2a)、(2b)から成る一対の燃料電池用電極(ガス拡散電極)(10a)(10b)の間に、電解質であるリン酸を保持させた電解質保持マトリックス(3)を介在させて単位電池(4)を構成し、さらに、ガスを供給するための溝(5)を設けた隔離板(6)を介して上記単位電池(4)を複数枚積層して構成されている。

上記リン酸型燃料電池は、ガス拡散電極(10a)(10b)の一方に燃料ガスとして純水素あるいは水素混合ガスを供給し、他方に酸化剤ガスとして純酸素あるいは空気を供給することにより電気化学反応プロセスを経て電力を得るものである。

〔発明が解決しようとする課題〕

従来のリン酸型燃料電池においては電解質保持マトリックスは、結合剤としてフッ素樹脂を用いて製造されるために撥水性が高く、リン酸の浸透性及び保持性に関しては未だ十分に満足の行くものがなく、電池特性が劣化しやすく、寿命が短く

なるという問題点があった。

また、炭化珪素以外のリン酸親和性の高い耐リン酸性物質を用いることで電解質保持マトリックスのリン酸保持性を高める方法（例えば特開昭60-143573号公報に開示）が数多く提案されてきたが、上記問題点を解決することはできなかった。

この発明は上記のような問題点を解消するためになされたもので、従来の燃料電池の電極特性を損なうことなく電極の撥水性を向上させて、電解質であるリン酸を電解質保持マトリックス内に封じ込めることによってリン酸保持性を高め、電池特性および寿命を向上できるリン酸型燃料電池を得ることを目的とする。

〔課題を解決するための手段〕

この発明のリン酸型燃料電池は、電極基材と触媒層を有する一対の燃料電池用電極及びこの一対の燃料電池用電極間に介在される電解質保持マトリックスを備えるものにおいて、上記燃料電池用電極にフィブリル化したフッ素樹脂またはフィブ

リル化してフッ素樹脂と耐リン酸性物質からなる被覆層を設けたものである。

〔作用〕

この発明のリン酸型燃料電池における被覆層は、フッ素樹脂が焼成されておらずフィブリル化しているため、電極のガス拡散能を損なうことなく撥水性が大幅に向上し、電解質保持マトリックス内のリン酸保持性が向上するので、電池特性及び寿命を向上できる。

〔実施例〕

以下、この発明の一実施例を図について説明する。第1図はこの発明の一実施例のリン酸型燃料電池を示す断面構成図で、(7a)、(7b)はガス拡散電極の触媒層(2a)、(2b)側表面に形成されたフィブリル化したフッ素樹脂またはフィブリル化したフッ素樹脂と耐リン酸性物質からなる被覆層で、この場合はフィブリル化したポリテトラフルオロエチレンと炭化珪素からなる被覆層である。

次に、この一実施例の要部の燃料電池用電極（ガス拡散電極）の製造方法の一例について説明

する。まず被覆層を形成する基板となる電極基材と触媒層を有する燃料電池用電極を例えば特開昭60-151968号公報に従って作製し、被覆物となるフィブリル化したPTFEまたはフィブリル化したPTFEと耐リン酸性物質の混合物を調整する。

PTFE懸濁液は水中にPTFEがミセルとなって懸濁している。このPTFEをフィブリル化させる方法としては、攪拌する、加熱する、加熱しながらアルコールを加える等の方法が公知であるが、我々は、アルコール中にPTFE懸濁液を加えるだけでPTFEのフィブリル化が起こるという現象を利用した。この現象は、特にI効果もしくはM効果において電子供与性の大きいアルコールもしくはフェノール中において顕著に現われる。

この現象を利用すれば、アルコールまたはフェノール中でPTFE懸濁液を攪拌するだけでフィブリル化したPTFEを得ることができる。また、このときPTFE懸濁液中に耐リン酸性物質例えば炭化珪素を混合することで、電極のガス拡散性や電極と電解質保持マトリックスとの密着性を調整すること

ができる。

このようにして得たこの発明の実施例の燃料電池用電極の被覆物を電極表面に被覆する方法としては、スプレー、刷毛塗り、抄紙法、濾過法、あるいは電極上に上記被覆物を沈殿させる方法等が適用できる。また、例えばn-ブタノールと水とを混合させてこの被覆物を油状にすると、作業性を高めることができる。このようにして被覆物を塗布して被覆層を形成した電極をそのまま燃料電池用電極として用いてもよいが、内部抵抗を低くするためには、被覆した上をこするようにして余分な被覆物を除去するとともに、剪断力を加えることによりPTFEをさらにフィブリル化させることが望ましい。

この被覆層は電極の触媒層側表面もしくは電極基材側表面のどちらに形成してもよく、両側に形成してもよい。さらには両者間に介在させてもよく同様の効果を奏する。

この発明に係わるフッ素樹脂としてはポリテトラフルオロエチレンの他にポリフッ化ビニリデ

ン、ポリクロトリフルオロエチレン等が用いられる。

また、耐リン酸性物質としては、炭化珪素の他にグラファイト、炭化ホウ素 (B_4C)、炭化タングステン、珪素が用いられる。

次に、具体例をあげて説明する。

実施例 1

n-ブタノール 100cm^3 をスターラーで撹拌しながら粒径 $1\mu\text{m}$ の炭化珪素 5g を加えた。ここにさらにポリテトラフルオロエチレン懸濁液 (PTFE60重量%、三井フロロケミカル社製) 33g を加えてさらに1時間撹拌した。デカンテーションによって未反応のPTFEを除去し、再びn-ブタノール 50cm^3 を加えて5分間撹拌して、この発明の一実施例に係わるリン酸型燃料電池用電極の被覆物を得た。次に、被覆層形成前の燃料電池用電極をn-ブタノール中に浸し、この上から上記被覆物を滴下して電極上触媒層側表面を均一に被覆した。これをn-ブタノール中から取り出し、柔らかい布状のもので被覆面をこすり、乾燥して、

を用いて電解質保持マトリックスの空孔の100%を満たすリン酸を加えて測定した結果である。特性曲線Cは従来の燃料電池用電極を用いて電解質保持マトリックスの空孔の100%を満たすリン酸を加えて測定した結果、特性曲線Dは同じく80%を満たすリン酸を加えて測定した結果である。ただし、4例の測定に用いた電解質保持マトリックスは、一枚の大きな電解質保持マトリックスから無作為に切り取ったものを用いた。

従来の被覆層が設けられていない燃料電池用電極を用いた燃料電池の場合 (特性曲線C、D) は、リン酸量の多少に関わらず時間とともに抵抗値が大きく増加している。これは電解質保持マトリックス内のリン酸が急激に減少していることを示している。それに対して、この発明の被覆層を設けた燃料電池用電極を用いた燃料電池の場合は、特性曲線Bでは抵抗値の増加傾向は抑えられ、特性曲線Aにいたってはむしろ抵抗値は減少する傾向にある。これはリン酸が電解質保持マトリックス内に良好に保持されていることを示して

この発明の一実施例に係わる第1図に示す燃料電池用電極を得た。

実施例 2

実施例1と同様にして被覆した電極の被覆面を拭わずにそのまま乾燥して、この発明の一実施例に係わる第1図に示す燃料電池用電極を得た。

リン酸保持性試験

この発明の実施例1、2の燃料電池用電極と従来どおりの電解質保持マトリックスとを用いて、第1図のように単位電池を構成し、上下を隔離板で挟み、かつ、上下方向に $4\text{kg}\cdot\text{cm}^{-2}$ の圧力をかけながらヒーターで 190°C に加熱した。この単位電池の抵抗を四端子交流法で測定した。この抵抗は電解質保持マトリックス内のリン酸量の関数なので、この測定方法によって電解質保持マトリックス内のリン酸量を評価できる。その抵抗の測定結果を経過時間と共に第2図の特性図に示す。縦軸は抵抗値 (Ω)、横軸は経過時間 (分) を表わす。図中特性曲線Aはこの発明の実施例1の、特性曲線Bはこの発明の実施例2の燃料電池用電極

おり、特に特性曲線Aではリン酸がまったく減少していないことを示している。これらの結果から、電解質保持マトリックス内にリン酸を良好に保持させるためには、この発明に係わる被覆層を設けた燃料電池用電極を用いることが極めて有効な手段であることが明らかとなった。

電池特性および寿命試験

この発明の効果を電池特性および寿命について確認するため、第1図のように単位電池を構成して出力電圧と内部抵抗および接触抵抗にもとづくオーム損の経時変化とを測定した。その結果を第3図の特性図に示す。図の横軸は運転時間 (h) を、縦軸は出力電圧 (mv) およびオーム損 (mv) を表わす。図中、特性曲線Eは実施例1の燃料電池用電極を用いた電池の出力電圧の経時変化を、特性曲線Hは同オーム損の経時変化を示し、特性曲線Fは従来の燃料電池用電極を用いた場合の電池の出力電圧の経時変化を、特性曲線Gは同オーム損を示している。この発明の実施例の燃料電池用電極を用いた場合、オーム損は運転

初期には従来例よりも若干大きい、500時間位から従来例と逆転し、1000時間以上ではその差は明らかとなる。また、従来例ではオーム損の増加にともない出力電圧が低下しているが、実施例1を用いた燃料電池ではオーム損が増加しないので出力電圧は低下しない。この測定によって、この発明に係わる燃料電池用電極を用いることの利点が明らかとなった。

〔発明の効果〕

以上のようにこの発明によれば、電極基材と触媒層を有する一対の燃料電池用電極及びこの一対の燃料電池用電極間に介在される電解質保持マトリックスを備えるものにおいて、上記燃料電池用電極にフィブリル化したフッ素樹脂またはフィブリル化したフッ素樹脂と耐リン酸性物質からなる被覆層を設けることにより、電極のガス拡散能を損なうことなく、撥水性が大幅に向上し、電解質保持マトリックス内のリン酸保持性が向上するので、電池特性および寿命が向上したリン酸型燃料電池が得られる効果がある。

4. 図面の簡単な説明

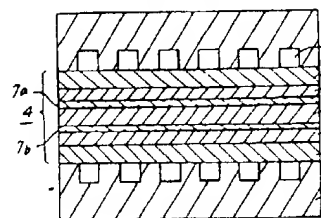
第1図はこの発明の一実施例のリン酸型燃料電池を示す断面構成図、第2図はこの一実施例のリン酸保持性の違いによる抵抗値の経時変化を従来例とともに示す特性図、第3図は同単位電池の出力電圧およびオーム損の経時変化を示す特性図、第4図は従来の燃料電池を示す断面構成図である。

図において、(1a),(1b)は電極基材、(2a),(2b)は触媒層、(3)は電解質保持マトリックス、(7a),(7b)は被覆層、(10a),(10b)は燃料電池用電極である。

なお、図中、同一符号は同一又は相当部分を示す。

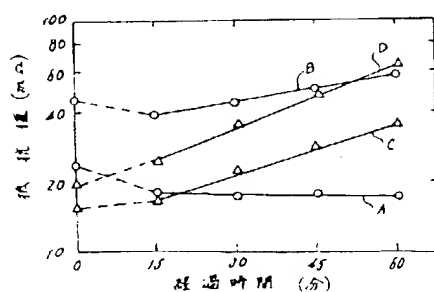
代理人 大 岩 増 雄

第1図

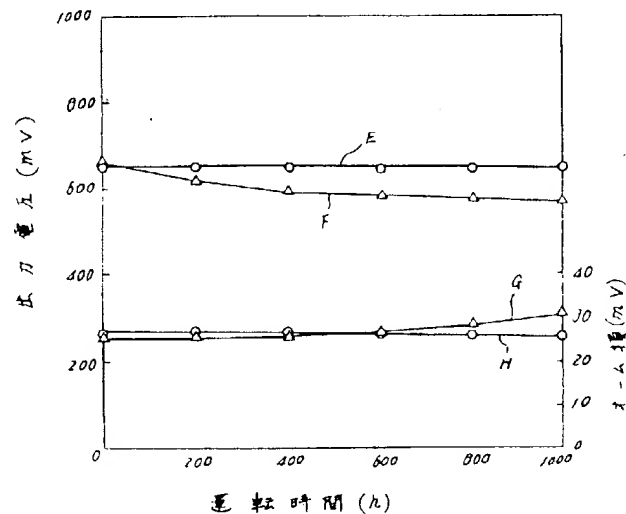


1a, 1b: 電極基材
2a, 2b: 触媒層
3: 電解質保持マトリックス
7a, 7b: 被覆層
10a, 10b: 燃料電池用電極

第2図



第3図



第4図

